

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 March 2001 (06.03.01)	
International application No. PCT/JP00/04397	Applicant's or agent's file reference FM-1200
International filing date (day/month/year) 03 July 2000 (03.07.00)	Priority date (day/month/year) 02 July 1999 (02.07.99)
Applicant ISHIBASHI, Takuro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

18 December 2000 (18.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. Forax Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 FM-1200	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04397	国際出願日 (日.月.年) 03.07.00	優先日 (日.月.年) 02.07.99
出願人(氏名又は名称) 三菱瓦斯化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A61K7/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A61K7/00-50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS (STN)

REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-92351, A (石橋卓郎) 6. 4月. 1999 (06. 04. 99) 全文 & WO, 99/15143, A1	1-6, 8-10
Y	US, 5032178, A (Demetron Research Corporation) 16. 7月. 1991 (16. 07. 91) 全文、特に第1欄第64行-第2欄第1行 & EP, 516872, A & JP, 4-257512, A	1-6, 8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

印

4C

2938

電話番号 03-3581-1101 内線 3450

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 60-75413, A (ライオン株式会社) 27. 4月. 1985 (27. 04. 85) 全文 (ファミリーなし)	5-6, 8-10
Y	J P, 51-59097, A (ジョン、ウィリアム、ライアン) 、 22. 5月. 1976 (22. 05. 76) 全文 (ファミリーなし)	5-6, 8-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04397

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> A61K7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> A61K7/00-50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-92351, A (Takuro ISHIBASHI), 06 April, 1999 (06.04.99), Full text & WO, 99/15143, A1	1-6, 8-10
Y	US, 5032178, A (Demetron Research Corporation), 16 July, 1991 (16.07.91), Full text; epecially, column 1, line 64 to column 2, line 1 & EP, 516872, A & JP, 4-257512, A	1-6, 8-10
Y	JP, 60-75413, A (LION CORPORATION), 27 April, 1985 (27.04.85), Full text (Family: none)	5-6, 8-10
Y	JP, 51-59097, A (Jon Uiriamu Raian), 22 May, 1976 (22.05.1971), Full text (Family: none)	5-6, 8-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 September, 2000 (18.09.00)

Date of mailing of the international search report  
03 October, 2000 (03.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本 (出願用) - 印刷日時 2000年06月30日 (30. 06. 2000) 金曜日 16時33分41秒

FM-1200

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/R0/101 この特許協力条約に基づく 国際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.90 (updated 10. 05. 2000)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許 協力条約に従って処理されるこ とを請求する。	
0-6	出願人によって指定された 受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記 号	FM-1200
I	発明の名称	歯牙漂白剤組成物および変色歯牙漂白方法
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人で ある。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	三菱瓦斯化学株式会社
II-4en	Name	MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
II-5ja	あて名:	100-8324 日本国 東京都 千代田区 丸の内二丁目5番2号
II-5en	Address:	5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人で ある。	すべての指定国 (all designated States)
III-1-4ja	氏名 (姓名)	石橋 卓郎
III-1-4en	Name (LAST, First)	ISHIBASHI, Takuro
III-1-5ja	あて名:	817-0001 日本国 長崎県 下県郡巖原町 大字小浦157-7
III-1-5en	Address:	157-7, Oaza Koura, Izuhara-machi, Shimoagata-gun, Nagasaki 817-0001 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP

III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)  東泉 恵美 HIGASHIIZUMI, Emi 300-4247 日本国 茨城県 つくば市 和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内 c/o Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Corporate Research Laboratory, 22, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247 Japan
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First)	
III-2-5ja	あて名:	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)  外赤 隆二 SOTOAKA, Ryuji 300-4247 日本国 茨城県 つくば市 和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内 c/o Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Corporate Research Laboratory, 22, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247 Japan
III-3-1	この欄に記載した者は	
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4ja	氏名(姓名)	
III-3-4en	Name (LAST, First)	
III-3-5ja	あて名:	
III-3-5en	Address:	
III-3-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-3-7	住所 (国名)	日本国 JP

III-4 III-4-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-4-4ja III-4-4en III-4-5ja	氏名 (姓名) Name (LAST, First) あて名:	石原 福三郎 ISHIHARA, Fukusaburo 300-4247 日本国 茨城県 つくば市 和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内
III-4-5en	Address:	c/o Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Corporate Research Laboratory, 22, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247 Japan
III-4-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-4-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-5 III-5-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-5-4ja III-5-4en III-5-5ja	氏名 (姓名) Name (LAST, First) あて名:	角田 稔 KAKUDA, Minoru 300-4247 日本国 茨城県 つくば市 和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内
III-5-5en	Address:	c/o Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Corporate Research Laboratory, 22, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247 Japan
III-5-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-5-7	住所 (国名)	日本国 JP



## 特許協力条約に基づく国際出願願書

FM-1200


原本（出願用） - 印刷日時 2000年06月30日（30.06.2000）金曜日 16時33分41秒

III-6 III-6-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-6-2	右の指定国についての出願人である。	
III-6-4ja III-6-4en III-6-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	小笠原 益美 OGASAWARA, Masumi 300-4247 日本国 茨城県 つくば市 和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所内
III-6-5en	Address:	c/o Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Corporate Research Laboratory, 22, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247 Japan
III-6-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-6-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-7 III-7-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-7-2	右の指定国についての出願人である。	
III-7-4ja III-7-4en III-7-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	石橋 浩造 ISHIBASHI, Kouzo 817-0001 日本国 長崎県 下県郡 巖原町 大字小浦 1 5 7 - 7
III-7-5en	Address:	157-7, Oaza Koura, Izuhara-machi, Shimoagata-gun, Nagasaki 817-0001 Japan
III-7-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-7-7	住所 (国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、 通知のあて名 下記の者は国際機関において右 記のごとく出願人のために行動 する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	大谷 保 OHTANI, Tamotsu 105-0001 日本国 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 8 番 2 7 号 巴町アネックス 2 号館 4 階
IV-1-2en	Address:	TOMOE-CHO ANNEX-II 4F, 8-27, Toranomom 3-chome, Minato-ku., Tokyo 105-0001 Japan
IV-1-3	電話番号	03-3459-1291

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

FM-1200

原本（出願用） - 印刷日時 2000年06月30日（30.06.2000）金曜日 16時33分41秒

V	国の指定		
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国	
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	AU CA CN JP KR US	
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。		
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	先の出願日	1999年07月02日 (02.07.1999)	
VI-1-2	先の出願番号	特願平11-188858	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	6	-
VIII-2	明細書	16	-
VIII-3	請求の範囲	2	-
VIII-4	要約	1	fm-1200.txt
VIII-5	図面	0	-
VIII-7	合計	25	
VIII-8	添付書類 手数料計算用紙	添付 ✓	添付された電子データ -
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号		
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	
IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名 (姓名)	大谷 保	

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

FM-1200

原本（出願用） - 印刷日時 2000年06月30日（30. 06. 2000）金曜日 16時33分41秒

10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

## 特 許 協 力 条 約

## P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 FM-1200	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04397	国際出願日 (日.月.年) 03.07.00	優先日 (日.月.年) 02.07.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> A61K7/20		
出願人 (氏名又は名称) 三菱瓦斯化学株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☐ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 18.12.00	国際予備審査報告を作成した日 13.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森井 隆信 電話番号 03-3581-1101 内線 6460	4C 2938

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-10	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	7	有
	請求の範囲	1-6, 8-10	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-10	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP 11-92351 A (石橋卓郎), 6.4月.1999(06.04.99)  
文献2: US 5032178 A (DEMETRON RESEARCH CORPORATION) 16.7月.1991(16.07.91)  
文献3: JP 60-75413 A (ライオン株式会社) 27.4月.1985(27.04.85)  
文献4: JP 51-59097 A (ジョン、ウィリアム、ライアン) 22.5月.1976(22.05.76)

## 請求の範囲1-6, 8-10について

文献1には、アナターゼ型の二酸化チタンと、35%以下の濃度で過酸化水素水のペーストを配合する歯牙漂白剤組成物が記載され、さらに当該組成物を歯面に塗布した後、波長250-600nmの光を照射して歯牙を漂白する方法が記載されている。

そして、文献2には、容易に歯面から垂れてしまうような過酸化水素水を含む漂白液を垂れ下がることなく歯面に付着させるために、歯牙漂白剤組成物に増粘剤を配合することが記載されている。

したがって、文献1に記載の歯牙漂白剤組成物が歯面から垂れ下がることを防止するために、文献2に記載の増粘剤を配合することは当該技術分野の専門家にとって自明である。また、過酸化水素水の配合量や照射する光の波長を最適化することも当該技術分野の専門家にとって自明である。

よって、本願の請求の範囲1-6, 8-10に記載の発明は進歩性を有さない。

## 請求の範囲5-6, 8-10について

文献3-4には、口腔用組成物に増粘剤としてそれぞれモンモリロナイト、ヘクトライトを配合することが記載されている。

したがって、文献2に記載の増粘剤に代えて、同じく口腔用組成物に配合される増粘剤として文献3-4に記載の、モンモリロナイトやヘクトライトを配合することは、当該技術分野の専門家にとって自明である。

よって、本願の請求の範囲5-6, 8-10に記載の発明は進歩性を有さない。

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FM-1200	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04397	International filing date (day/month/year) 03 July 2000 (03.07.00)	Priority date (day/month/year) 02 July 1999 (02.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/20		
Applicant MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
MAR 20 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 18 December 2000 (18.12.00)	Date of completion of this report 13 July 2001 (13.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04397

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04397

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	7	YES
	Claims	1-6,8-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 11-92351, A (Takuro Ishibashi) 6 April 1999 (06.04.99) ✓  
 Document 2: US, 5032178, A (Demetron Research Corporation) 16 July 1991 (16.07.91)  
 Document 3: JP, 60-75413, A (Lion Corp.) 27 April 1985 (27.04.85)  
 Document 4: JP, 51-59097, A (John William Ryan) 22 May 1976 (22.05.76)

## Claims 1-6 and 8-10

*ISHIBASHI et al JP 11 92351 6 APR 1999*  
 Document 1 describes a tooth bleaching composition containing a paste of anatase-type titanium dioxide and hydrogen peroxide at a concentration of 35% or less, and it describes a method for bleaching teeth in which this composition is applied to the teeth and irradiated with light having a wavelength of 250-600 nm.

*Cornell US, 5032178* to form a gel or paste  
 Document 2 describes including a thickening agent in a teeth bleaching composition so that a bleaching solution containing hydrogen peroxide that can easily drip from the surface of the teeth will adhere to the surface of the teeth without dripping. *The thickening agents are silica gelling agent (col. 3, lines 57-66) as well as cellulose ether thickeners (col. 4, lines 42-48, (or GANTREZ polymer) light at 400-700 nm See: column 4, lines 8 to 20 claim 4*

Therefore, it is obvious to persons skilled in the art to add the thickening agent described in document 2 to the teeth bleaching composition described in document 1 to prevent it from dripping from the surface of the teeth. Furthermore, optimizing the content of hydrogen peroxide and the wavelength of irradiating light are matters that are obvious to persons skilled in the art.

Therefore, the inventions set forth in Claims 1-6 and 8-10 do not appear to involve an inventive step.

## Claims 5, 6, and 8-10

Documents 3 and 4 describe adding montmorillonite and hectorite as a thickening agent to compositions for use in the mouth.

Therefore, adding the montmorillonite and hectorite described in documents 3 and 4 as a thickening agent in the same kind of composition for use in the mouth instead of the thickening agent described in document 2 is an obvious matter to persons skilled in the art.

Therefore, the inventions set forth in Claims 5, 6, and 8-10 do not appear to involve an inventive step.

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年1月11日 (11.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/01943 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61K 7/20 (71) 出願人 および  
(72) 発明者: 石橋卓郎 (ISHIBASHI, Takuro) [JP/JP]; 〒  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04397 817-0001 長崎県下県郡厳原町大字小浦157-7 Nagasaki  
(JP).  
(22) 国際出願日: 2000年7月3日 (03.07.2000) (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 東泉恵美 (HI-  
(25) 国際出願の言語: 日本語 GASHIIZUMI, Emi) [JP/JP]. 外赤隆二 (SOTOAKA,  
Ryuji) [JP/JP]. 石原福三郎 (ISHIHARA, Fukusaburo)  
(26) 国際公開の言語: 日本語 [JP/JP]. 角田 稔 (KAKUDA, Minoru) [JP/JP]. 小笠原  
益美 (OGASAWARA, Masumi) [JP/JP]; 〒300-4247 茨  
(30) 優先権データ: 城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合  
特願平11/188858 1999年7月2日 (02.07.1999) JP 研究所内 Ibaraki (JP). 石橋浩造 (ISHIBASHI, Kouzo)  
(JP/JP); 〒817-0001 長崎県下県郡厳原町大字小浦157-7  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱  
瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東  
COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-8324 東京都千代田  
区丸ノ内二丁目5番2号 Tokyo (JP). 京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館  
4階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: TOOTH BLEACHING COMPOSITIONS AND METHOD OF BLEACHING DISCOLORED TOOTH.

(54) 発明の名称: 歯牙漂白剤組成物および変色歯牙漂白方法

(57) Abstract: Tooth bleaching compositions containing titanium dioxide, which exerts a photocatalytic effect upon light irradiation, a compound capable of evolving hydrogen peroxide in an aqueous solution, and a thickener; and a method of bleaching a discolored tooth which comprises adhering such a composition on the surface of the discolored tooth, irradiating the surface with light and bleaching the discolored tooth due to the photocatalytic effect thus achieved. These compositions can be easily applied to discolored teeth in practice and establish a sufficient bleaching effect without showing any decrease in the photocatalytic activity inherent thereto.

(57) 要約:

光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタンと、水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、及び増粘剤を含有する歯牙漂白剤組成物、及び、該組成物を変色歯牙表面に付着させ、当該表面に光を照射することにより生じる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白する方法であり、本発明により、実際の使用に際し、変色歯牙への塗布が容易となり、且つ本来の光触媒活性を低下させずに十分な漂白効果を得ることができる。

WO 01/01943 A1



(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 歯牙漂白剤組成物および変色歯牙漂白方法

#### 技術分野

本発明は、歯牙に沈着した色素（着色、変色）を光触媒の作用により漂白、除去する方法及び該方法に用いる漂白剤組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、変色歯牙表面に光触媒活性を有する特定の組成からなる漂白剤組成物を付着させ、当該部分に光を照射することにより生じる光触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の漂白方法、及び当該漂白方法に用いる漂白剤組成物に関するものである。

#### 背景技術

近年、歯科診療において、歯の形態、配列、調和などいわゆる審美性の改善に関する要望が強くなっており、特に、若い女性が、美容上の重要な要素として歯を白くしたいという要望から歯科診療を求めるケースが増えている。一般に、歯の変色（*discoloration*）ないし着色（*pigmentation, stain*）の原因は、例えば、有色物質の沈着（タバコ、茶渋等）、色素生成菌、修復物の変色（主にコンポジットレジン）、金属塩（主にアマルガム、硝酸銀、アンモニア銀）などによるいわゆる外因性（*extrinsic*）のものと、例えば、増齢、化学物質や薬剤（フッ素、テトラサイクリン等）、代謝異常や遺伝性疾患、歯の傷害などによるいわゆる内因性（*intrinsic*）のものとに大別されるが、歯科保健診療においては、主に後者の内因性の変色歯が漂

白法の適応症となる。

変色歯の審美性を改善する方法としては、従来、いくつかの方法が提案されているが、これらの中で漂白法 (bleaching) は、それぞれの症例に適した方法を選択して適切に行えば、多少、後戻りがみられる場合がある等の問題はあるとしても、歯質の保存性の高い優れた処置法であるといえる。この漂白法は、基本的には、化学反応によって有色物質を無色化する方法であり、従来、生活歯の漂白法 (vital bleach) と失活歯の漂白法 (non-vital bleach) を中心として種々の化学薬剤からなる漂白剤及びそれを用いた漂白法が報告されている。

それらの代表的なものとして、例えば、以下のものが例示される。

(1) 薬剤として 30%  $H_2O_2$  を使用し、過酸化水素水に光と熱を併用する漂白方法。これは、30%  $H_2O_2$  を浸したガーゼ小片を唇面に乗せ、500Wの写真撮影用ランプ2燈で左右から30分間照射する方法である。この方法では、ランプはできるだけ接近させ、ガーゼが乾燥しないように約5分毎に  $H_2O_2$  を補給する必要がある。

(2) 30%  $H_2O_2$  を薬剤として使用し、過酸化水素水に高周波電流を併用する漂白方法。これは、30%  $H_2O_2$  を浸したガーゼ小片を唇面に乗せ、高周波電気メスに装着したスプーン型チップで高周波電流を1秒間通電し、8秒間休止する操作を6～8回繰り返す方法である。この間、ガーゼが乾燥したら  $H_2O_2$  を補給する必要がある。

(3) 35%  $H_2O_2$  にアエロジル (シリカ微粉末) を混入したペーストを薬剤として使用し、過酸化水素水とアエロジルのペースト

を塗布する漂白方法。これは、上記薬剤をエッチング処理した唇面に塗布し、15分後に水洗し、研磨する方法である。この方法は、アエロジルが保湿材の役割を果たして漂白剤の乾燥を防止し、更に漂白効果を高めるので、光や熱を加えなくとも高い漂白効果が得られるが、35%  $H_2O_2$  は、腐蝕性が強いので取扱いを慎重に行う必要がある。

(4) 35%  $H_2O_2$  の液と硫酸カリウム、硫酸マンガン、二酸化珪素、その他の成分からなる粉末を練和したペースト（松風ハイライト；商品名）を薬剤として使用する漂白方法。これは、上記薬剤を唇面に乗せ、そのまま10分間作用させるか、可視光線照射器で3分間光照射を行う方法である。この方法は、練和直後のペーストはライトグリーンであるが、光照射を行うとイエローに変色する。また、練和直後のペーストが褐色になる場合は、液の漂白効果が低下していることを示す、といった利点があるが、35%  $H_2O_2$  を用いる点で前述の場合と同様の問題がある。

(5) 30%  $HCl$  1 ml、30%  $H_2O_2$  1 ml 及びジエチルエーテル0.2 ml の混合液を薬剤として使用する漂白方法（改良マキネス漂白法）。これは、上記混合液を歯面に5分間作用させ、研磨ディスクで15秒間、軽圧で研削し、この操作を3回くり返した後、5.25%の  $NaOCl$  で中和し、充分、水洗する方法である（Oral Surg., 26: 871-878, 1968、J. Am. Dent. Assoc., 87: 1329, 1973）。この方法では、ペーストが飛散して眼に入るので、患者の目の保護を十分に配慮することが必要である。

(6) 過ホウ酸ナトリウムの粉末と30%  $H_2O_2$  の液とを練和したペーストを薬剤として使用する方法（ウォーキングブリーチ法）

。これは、象牙細管を拡大し漂白効果を高めるために髄腔内壁を1分間リン酸処理し、水洗、乾燥の後に、上記ペーストを髄腔内に入れセメントで仮封する方法である。簡便でしかも漂白効果の大きい漂白法として、健康保険にも採用され、現在、広く臨床で使用されているが、30%  $H_2O_2$  を使用する点で前述の場合と同様の問題がある。

その他、漂白法に関しては、例えば、過酸化水素水とオルトリン酸とを混合してなる歯の漂白剤、及び漂白方法〔特開平8-143436号公報(1996)〕、過酸化水素水に無水ケイ酸を混合してなる漂白剤、及び当該漂白剤を塗布することを特徴とする生活歯の漂白方法〔特開平5-320033号公報(1993)〕、歯科用漂白剤(過酸化尿素水素、過酸化水素カルバミド、カルバミドペルオキシドなど)とマトリックス材料(カルボキシメチレンなど)からなる歯科漂白組成物、及びそれらを用いて歯を漂白する方法〔特開平8-113520号公報(1996)〕などが報告されている。

ところで、歯牙の漂白に用いられる漂白方法及び漂白剤については、(a)漂白効果が顕著であること、(b)使用薬剤に毒性がないこと、(c)作業が簡易であること、(d)術後歯質の物性に劣化を生じさせないこと、(e)生活歯、失活歯双方に有効であること、(f)短期間で漂白効果が現れること、などの諸条件が要求される。以上の条件を備えた漂白剤及び漂白方法であれば、歯牙の形態を維持しつつ審美性の改善を図ることが可能であり、その改善効果は顕著であるといえる。しかし、従来用いられていた漂白剤あるいは漂白方法は、組織腐蝕性の強い30~35%過酸化水素水を主薬剤とし、その酸化作用により漂白を行うことを基本とするもので

あり、現在、日本の国内で行われている各種の漂白方法は、いずれも30～35%過酸化水素水と各種器具と他の薬剤との組合せによるものであるといえる。尚、米国で行われている漂白方法の一つとして、30～35%過酸化水素水を使用せず、10%過酸尿素を使用している例があるが、これも、薬効と安全性に問題があるとして、現在、係争中であり、日本では認可が得られていない。

本発明者らは、先に、上記の如き漂白方法の現状に鑑み、毒性の強い30～35%過酸化水素水を用いることなく、安全性、簡易性に優れ、短期間で有髄歯、無髄歯双方に顕著な効果を示す新しい漂白方法として、光触媒作用を有する二酸化チタンと低濃度過酸化水素水を有効成分として併用することによって初期の目的を達成し得ることを見出した（特開平11-92351号公報）。

#### 発明の開示

しかしながら、上記の方法においては、実際の歯牙に適用する場合、漂白剤を十分な量で歯牙表面に塗布することが困難であり、十分な漂白効果が得られない場合があった。このため、漂白剤をペースト状にして塗布を容易にする必要があり、そのためには、二酸化チタンの含有量を増加させる必要があった。しかしながら、二酸化チタンの含有量を増加させると、二酸化チタン自身が照射光に対して不透明であるため、光触媒効果が阻害されるという問題があった。

本発明は、このような問題を克服し、実際の使用に際し変色歯牙への塗布が容易であり、且つ本来の光触媒活性を低下させずに十分な漂白効果が得られ、更に安全性にも優れた漂白剤組成物および漂白方法を提供する事を目的とする。



上記課題を解決する本発明は、以下の技術的手段からなる。

(1) 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタンと、水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、及び増粘剤を含有することを特徴とする歯牙漂白剤組成物、

(2) 二酸化チタンが、アナターゼ型、ルチル型あるいはブルッカイト型である前記(1)記載の歯牙漂白剤組成物、

(3) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物が、過酸化水素、過ほう酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩、過リン酸塩、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム及び過酸化尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の過酸化物である前記(1)又は(2)に記載の歯牙漂白剤組成物、

(4) 増粘剤が、層状構造型無機粘土鉱物、リン酸或いはリン酸塩である前記(1)～(3)のいずれかに記載の歯牙漂白剤組成物、

(5) 増粘剤が、サポナイト、モンモリロナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、スメクナイト、ネクタイト及びセピオライトからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機粘土鉱物である前記(4)記載の歯牙漂白剤組成物、

(6) リン酸塩がピロリン酸4ナトリウムである上記(4)記載の歯牙漂白剤組成物、

(7) 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物を35重量%以下含有する前記(1)～(6)のいずれかに記載の歯牙漂白剤組成物、

(8) 前記(1)～(7)のいずれかに記載の歯牙漂白剤組成物を変色歯牙表面に付着させ、当該表面に光を照射することにより変色歯牙を漂白する方法、及び

(9) 照射する光の波長が、300nm以上である前記(8)に記

載の方法。

以下に、本発明について更に詳細に説明する。

前記の目的を達成するために、本発明においては、光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタンと、水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、及び増粘剤を含有する歯牙漂白剤組成物を用い、これにより、変色歯牙に対する高い漂白効果を示し、且つ使用時の塗布性能が改良される。なお、本発明において、変色とは、着色をも含めた広義の意味を有するものとして定義される。

本発明の歯牙漂白剤組成物の好ましい態様の一つは、二酸化チタンと水溶液中で過酸化水素を発生する化合物および増粘剤の溶液又はペーストから構成される。ここで、二酸化チタンとしては、光触媒作用を生じる二酸化チタンであればその形態、性状を問わずいかなるものも使用することができるが、好ましくは、アナターゼ型、ルチル型及びブルックライト型のいずれかである。また、アナターゼ型、ルチル型あるいはブルックライト型の二酸化チタンの表面にリン酸カルシウムをコーティングすることによって、歯牙表面との親和性を改良したものを用いることもできる。更に、二酸化チタンに白金を担持させることによって光触媒活性を向上させたもの、あるいは二酸化チタンにプラズマ処理等を行うことによって、可視光領域の光に応答して光触媒作用を示すものも用いることが出来る。二酸化チタンは、粉末状態のものでも水などの媒体に分散したゾル状態のものであっても良い。二酸化チタンの粒子径は1～500nmのものが好適に用いられるが、より好ましくは5～200nmのものである。二酸化チタンの配合量としては、少量であっても十分その効果が得られるが、余り少ないと歯牙の変色度合いによっては好ましい結果を得るのに長時間を要する場合があります、また、多すぎると二

酸化チタン自身の光透過性が良くないためにかえって漂白効果の低下が生じることがある。従って、二酸化チタンの配合量は、漂白剤組成物中、好ましくは0.001～10重量%であり、より好ましくは0.01～1重量%、更に好ましくは、0.01～0.1重量%である。

本発明に用いることの出来る水溶液中で過酸化水素を発生する化合物としては、水溶液とした時に過酸化水素を発生しうるものであればよいが、例えば、過酸化水素、過ほう酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過硫酸塩類、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化尿素等を挙げることができるが、より好ましくは過酸化水素である。本発明の漂白剤組成物中、上記過酸化水素を発生する化合物は、従来用いられている漂白剤に比べて十分低い濃度で顕著な漂白効果を得ることが出来る。即ち、水溶液中で過酸化水素を発生する化合物は、漂白剤組成物中、好ましくは3.5重量%以下、より好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5～10重量%含有される。該含有量をこの範囲より高くしても、漂白効果に顕著な差が見られない上に、安全性の見地からも有利ではない。

本発明に用いられる増粘剤としては、好ましくは水系増粘剤が使用される。水系増粘剤としては、例えば、水溶性有機ポリマー、水性エマルジョン、粘度鉱物、リン酸塩等が挙げられる。有機化合物を主体とする水系増粘剤の場合は、二酸化チタンの光触媒作用で発生する活性酸素が本来の目的である変色歯牙の漂白に用いられるのみでなく、これら増粘剤との反応にも消費されることがあるので、本発明においては、粘度鉱物やリン酸、リン酸塩のような無機化合物が好ましく用いられ、更に好ましくは、層状構造型無機粘土鉱物、リン酸或いはリン酸塩が用いられる。

一般に、無機粘土鉱物は、繊維状構造型（例えば、セピオライト、アパタルジャイト等）、非晶質構造型（例えば、アロフェン等）、混合層構造型（例えば、カオリナイト、モンモリロナイト等）及び上記層状構造型に大別される。層状構造型無機粘土鉱物は、その構造中の単位層間に水分子を取り込んで膨潤する性質を利用し、系中に存在する過酸化水素が変色した歯牙に接した状態で保持されることを実現するものである。本発明においては、このような水の存在下で膨潤する性質を有する層状構造型の無機粘土鉱物を使用することが好ましい。

無機粘土鉱物は繊維状構造型、非晶質構造型の粘土鉱物であっても、水の添加後に高速攪拌装置によって攪拌を行うことによって膨潤状態を実現させることが可能であるが、層状構造型粘土鉱物はそのような特別も装置を必要としない利点がある。

無機粘土鉱物としては、ディッカライト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、ハロイサイト、メタハロサイト、クリソタイル、リザルダイト、蛇紋石、アンチゴライト、バイデライト、モンモリロナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バーミキュライト、スメクナイト、セピオライト、ネクタイト、イライト、セリサイト、海緑石－モンモリロナイト、ロウ石－モンモリロナイト、緑泥石－バーミキュライト、イライト－モンモリロナイト、ハロイサイト－モンモリロナイト、カオリナイト－モンモリロナイト等が挙げられる。

上記の無機粘土鉱物のうち、本発明においては、モンモリロナイト、ソーコナイト、スメクナイト、スチブンサイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バーミキュライト、ネクタイト及びセピオライトが特に好ましく用いられる。これら

は、天然品であっても合成品であっても良く、また、これらの2種以上の混合物を用いることもできる。

また、これらの無機粘土鉱物は、他の水系増粘剤と比較して良好な増粘効果とチクソトロピー性を示す。そのため、上記無機粘土鉱物の水分散液を歯牙表面に塗布した場合、たれ落ちが少ないだけでなく、該組成物を洗い流す際、有機系増粘剤と比較して容易に水洗することができる。

本発明において、増粘剤として用いられるリン酸としては、オルトリン酸、次リン酸、二リン酸、メタリン酸等を例示することができる。またリン酸塩としてはこれらリン酸のカリウム塩、ナトリウム塩等を例示することができ、特に好ましくは、ピロリン酸4ナトリウムである。

本発明の歯牙漂白剤組成物は、上記の3成分を混合して用いることを特徴とするものであって、これにより、十分に粘性の高いゲル状或いはペースト状の形態として使用することが可能となる。該漂白剤組成物の粘度としては、患者の歯牙から垂れ落ちない程度の粘性を保持し、且つ、十分な漂白成分を歯牙上に保持できることが望ましいなどの点から、1,000～100,000cp、より好ましくは、5,000～50,000cpである。この範囲の粘度であれば、水平面に対して45度の角度をもつ歯牙表面に塗布した場合においても漂白剤が垂れ落ちることがない。所定の粘度を得るに必要な増粘剤の量は、用いる増粘剤の種類によって大きく異なるため一概に決定できないが、一般に、漂白剤組成物中、1～5重量%の添加で十分効果が得られる。

本発明の漂白剤組成物は、その一つの態様として、二酸化チタン粉末体、水中で過酸化水素を発生する化合物、および増粘剤を水中

に配合し、練合、分散することにより、均一なゾル或いはペースト状の形態にして用いることができるが、これに限らず、上記 3 成分を配合してなるものであればいかなる方法で調製したものも本発明の範囲に包含される。この場合、上記成分の配合、練合、分散などの漂白剤の調製手段、装置、漂白剤を付着させる手段などは、特に限定されるものではなく、適宜任意のものを使用することができる。また、場合によっては、上記 3 成分の内の 2 成分を予め配合、練合、分散しておき、使用直前に、残りの 1 成分を配合、練合、分散する態様も可能である。

本発明の漂白剤組成物は、10℃以下の温度で保存することにより、経時による過酸化水素の分解を抑制することができる。保存は暗所で10℃以下、好ましくは5℃以下で行うことが好ましい。凝固点以下では組成物が凍結するため、取り扱い上好ましくない。また、本発明の漂白剤組成物は遮光状態で保存するのが好ましい。

本発明の漂白剤組成物を歯牙表面に付着させる方法としては、漂白剤組成物を直接歯牙表面に塗布する方法が好適なものとして例示される。また、変色歯牙の漂白は、上記漂白剤組成物を歯牙表面に塗布し、光を照射する処置を1回以上、好ましくは複数回繰返すことにより実施される。この際用いられる光としては、二酸化チタンに吸収され光触媒作用を生じることのできる波長を有する光であり、且つ、人体に対して悪影響が少ない波長の光であることが望ましい。そのような波長として、300nm以上の波長を含む光、より好ましくは350nm以上の波長を含む光、更に好ましくは400nm以上の波長を含む光が用いられる。本発明に用いられる光の光源としては、発熱灯、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、メタルハライドランプ、キセノンランプ、水銀灯、UVランプ、L

ED（発光ダイオード）、半導体レーザー等が例示される。これらの光源からの光を、適当なフィルターを介して不要な波長をカットした後、適当な手段によって導光することにより得られた光を、漂白剤組成物を塗布した歯牙表面に照射することによって漂白を行うことができる。これらの塗布及び光照射の回数は、変色度の程度に応じて適宜調整することができる。上記漂白剤組成物の塗布等の付着操作を行う場合は、通常、約15分～20分おきに新たな組成物を付着させれば良く、その間隔及び頻度は歯牙の状態に応じて適宜設定することができる。本発明の漂白剤組成物は、無髄歯、有髄歯双方の漂白に有効であり、それらの歯牙を安全かつ簡便に漂白する上で顕著な効果を発揮する。

本発明の漂白剤組成物の主たる作用は、二酸化チタン光触媒、低濃度の過酸化水素及び増粘剤の相乗効果による漂白作用である。すなわち、二酸化チタン光触媒に光を照射すると電子と正孔を生じ、それが過酸化水素と反応して活性酸素を生じる。この活性酸素は、オゾンよりはるかに強力な酸化力を持ち、ほぼ全ての有機物を炭酸ガスにまで酸化分解することが出来る。また、溶液の粘度を上昇せしめ、歯牙上に塗布した漂白剤が垂れ落ちることなく保持され、且つ、変色歯牙を漂白するに十分な量の漂白剤を供給することが出来るため、より使い勝手が向上するとともに、安全性も向上するものである。

本発明は、変色歯牙表面に付着させ、当該表面に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤組成物であって、光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタンと水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、及び増粘剤を組合せてなることを特徴とする漂白剤組成物に係るものであり、本発明によ

れば、（１）歯牙表面への塗布が容易となり作業性が大幅に改善され、（２）溶液の飛散や粘膜への付着が抑えられ、且つ低い過酸化水素濃度で高い漂白効果が得られるため高い安全性が確保され、（３）漂白時間が大幅に短縮され、（４）高い漂白効果が得られる、などの顕著な効果が得られるので、本発明による歯の審美性の改善に対する寄与は大である。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。

#### 実施例 1 ～ 14、比較例 1

##### （１）漂白剤組成物の調製

二酸化チタン、増粘剤、水溶液中で過酸化水素を発生させる化合物及び精製水を混合し、表 1 に示す成分からなる漂白剤組成物を得た。なお、漂白剤中の過酸化水素濃度は過マンガン酸カリウム滴定によった。

##### （２）変色歯牙の漂白

上記得られた各々の漂白剤を用いて、以下の手順で変色歯牙（抜去歯）の漂白を実施した。

- １）前準備として歯垢、歯石、タール等を超音波スケーラーで除去した。
- ２）歯牙表面を通法によりラバーカップ等で清掃の後、乾燥した。
- ３）簡易防湿を行った。
- ４）１）で調製した漂白剤組成物を歯面に塗布し、350nm以上の波長を含む紫外線を照射した。
- ５）１回の照射時間を５分とし、一回毎に新たな上記漂白剤組成物の塗布及び光照射を繰返した。



表 1

	二酸化チタン				増粘剤		酸化剤	
	商品名	結晶型	粒径 (nm)	添加量 (wt. %)	種類	添加量 (wt. %)	種類	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 量 (wt. %)
実施例 1	ティカAMT-100	アナターゼ	6	0.060	ヘクトライト	1.8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.8
実施例 2	ティカJA-1	アナターゼ	180	0.048	ヘクトライト	1.8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.8
実施例 3	ティカJA-1	アナターゼ	180	0.060	ヘクトライト	1.8	過ホウ酸ソーダ	5.8
実施例 4	ティカJA-1	アナターゼ	180	0.069	ヘクトライト	1.8	過炭酸ソーダ	5.8
実施例 5	石原テクノTTO-55	ルチル	35	0.060	ヘクトライト	1.8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.8
実施例 6	ティカTKS-201	アナターゼ	5	0.060	ヘクトライト	1.8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.8
実施例 7	ティカMT-150A	ルチル	15	0.060	ヘクトライト	1.8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.8
実施例 8	ティカMT-150A	ルチル	15	0.030	ヘクトライト	2.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.2
実施例 9	ティカAMT-600	アナターゼ	35	0.100	セピオライト	2.0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.5
実施例 10	昭和タイタニウムF6	アナターゼ	17	0.500	モンモリロナイト	1.6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.0
実施例 11	ティカAMT-600	アナターゼ	6	0.010	ネクタイト	1.0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10
実施例 12	ティカMT-150A	ルチル	15	0.100	サボナイト	3.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15
実施例 13	ティカAMT-600	アナターゼ	35	0.060	リン酸	1.0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.0
実施例 14	ティカMT-150A	ルチル	15	0.060	ピロリン酸4-ナトリウム	1.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.8

表 1 (続き)

	二酸化チタン				増粘剤		酸化剤	
	商品名	結晶型	粒径 (nm)	添加量 (wt.%)	種類	添加量 (wt.%)	種類	添加量 (wt.%)
比較例 1	ティカAMT-100	アナターゼ	6	0.060	—	—	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.8

表 2

	初期変色度	波長 (nm)	実施時間 (分)	漂白後変色度
実施例 1	F3.0	385	30	F1.5
実施例 2	F3.5	385	30	F3.0
実施例 3	F3.5	385	30	F2.5
実施例 4	F3.5	385	30	F3.0
実施例 5	F3.5	385	30	F1.5
実施例 6	F3.5	385	10	F1.5
実施例 7	F3.5	385	10	F1.5
実施例 8	F3.5	300	20	F2.0
実施例 9	F3.5	350	60	F2.0
実施例 10	F3.5	365	60	F3.0
実施例 11	F3.5	400	60	F3.0
実施例 12	F3.5	385	40	F3.0
実施例 13	F3.0	385	15	F2.0
実施例 14	F3.0	385	15	F1.5
比較例 1	F3.5	385	120	F3.0

上記表 2 において、用いた変色歯牙（抜去歯）の変色度の分類は、以下に従った。

F 1 : 淡い黄色、褐色、灰色で歯冠全体が一様に着色されていて、縞模様は見られないもの。

F 2 : F 1 よりも濃く歯冠全体が一様に着色されていて、縞模様は見られないもの。

F 3 : 濃い灰色、青みがかった灰色で縞模様を伴うもの。

F 4 : 著しく濃い紫色、灰色がかった紫で歯冠部全体が変色しているもの。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、変色歯牙表面に光触媒活性を有する特定の組成からなる漂白剤組成物を付着させ、当該表面に光を照射することにより生じる光触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の漂白方法、及び当該漂白方法に有用な漂白剤組成物に関するものである。

## 請求の範囲

1. 光照射により光触媒作用を生じる二酸化チタンと、水溶液中で過酸化水素を発生する化合物、及び増粘剤を含有することを特徴とする歯牙漂白剤組成物。
2. 二酸化チタンが、アナターゼ型、ルチル型或いはブルックライト型であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の歯牙漂白剤組成物。
3. 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物が、過酸化水素、過ほう酸塩、過炭酸塩、過硫酸塩、過リン酸塩、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム及び過酸化尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の過酸化物であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の歯牙漂白剤組成物。
4. 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物が、過酸化水素であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の歯牙漂白剤組成物。
5. 増粘剤が、層状構造型無機粘土鉱物、リン酸或いはリン酸塩であることを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の歯牙漂白剤組成物。
6. 増粘剤が、サポナイト、モンモリロナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、スメクナイト、ネクタイト及びセピオライトからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機粘土鉱物である請求の範囲

第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の歯牙漂白剤組成物。

7. リン酸塩がピロリン酸 4 ナトリウムである請求の範囲第 5 項記載の歯牙漂白剤組成物。

8. 水溶液中で過酸化水素を発生する化合物を 3 5 重量 % 以下含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれかに記載の歯牙漂白剤組成物。

9. 請求の範囲第 1 ～ 8 項のいずれかに記載の歯牙漂白剤組成物を変色歯牙表面に付着させ、当該表面に光を照射することにより変色歯牙を漂白する方法。

10. 照射する光の波長が、300 nm 以上であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載の方法。